Über die

Nitrophenylarsinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hans Loesner

aus Chemnitz.

Dresden,

Druck von B. G. Teubner.

1893.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0108

Die Geschichte der Chemie zeigt uns zwei grosse Perioden: Die Entwickelung der anorganischen und die der organischen Chemie. Die erstere umfasst die Zeit Lavoisiers, Scheeles, Gay Lussacs, Berthollets, Daltons, Davys, Berzelius. Die zweite beginnt mit Woehler, findet in Liebig, Kolbe, Hofmann ebenso geistreiche als emsige Förderer und gelangt durch Kékulés berühmte Valenztheorie auf den heutigen hohen Standpunkt ihrer Entwickelung.

Die Erforschung der anorganischen Chemie während der letzten dieser Perioden ist zwar durchaus nicht stehen geblieben, doch wollte es lange nicht gelingen, Klarheit über die Atomverkettung in den Molekülen anorganischer Derivate zu erhalten. Erst das eingehendste Studium der Kohlenstoffverbindungen lehrte Rückschlüsse ziehen und einzelne Thatsachen zu verstehen, die uns jetzt so geläufig sind, dass man sich oft wundert, wie Jahrzehnte vergehen konnten, ehe man zur Erkenntnis derselben gelangte. Trotzdem giebt es noch viele Körper, über deren Struktur, ja selbst über deren Molekulargrösse wir uns noch vollständig im unklaren befinden.

In neuerer Zeit gewinnt eine Methode zur Erforschung der Konstitution immer mehr an Bedeutung, die darin besteht, dass man organische Radikale in das Molekül anorganischer Verbindungen einführt.

Mit ihrer Hilfe ist es gelungen, Aufschluss über die Struktur der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der selenigen Säure, der phosphorigen Säure und anderer Körper zu erhalten, während die Konstitution der Stickstoffverbindungen als vollständig aufgeklärt zu betrachten ist.

Organisch-anorganische Verbindungen sind schon früher dargestellt und eingehend untersucht worden. Namentlich haben sich Baumann, Bunsen, Carius, A. W. Hofmann,

Frankland, Michaelis, Otto, Strecker u. a. hiermit beschäftigt. Es gelang diesen Forschern, eine grosse Reihe von Verbindungen organischer Radikale mit verschiedenen anderen Elementen zu erhalten. So wurden Verbindungen mit Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Bor, Silicium, Zink und Blei dargestellt.

Von der sehr grossen Anzahl bis jetzt dargestellter Körper dürften diejenigen der Stickstoffgruppe wohl das meiste Interesse verdienen, da dieselben ziemlich vollständig erhalten wurden und höchst interessante Beziehungen zwischen den einzelnen Elementen zeigen.

Von A. Michaelis und dessen Schülern sind die Verbindungen des Benzols und seiner Homologen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth zuerst dargestellt und sehr eingehend untersucht worden.

Diese Elemente vermögen den Stickstoffverbindungen vollständig analoge Körper zu bilden.

Antimon und Wismuth sind, wie es ihrer Stellung im periodischen System entspricht, am wenigsten reaktionsfähig. Vom Phosphor und Arsen sind, mit Ausnahme des Phenylarsin, sämtliche den Nitro-, Azo- und Amidoverbindungen entsprechende Derivate bekannt. Wie sich das Nitrobenzol durch Ersatz der Hydroxylgruppe in der Salpetersäure durch Phenyl ableitet, resultieren von den Säuren des Phosphor und Arsen eine Reihe analoger Verbindungen. Von den aromatischen Derivaten des Chlorstickstoffs kennen wir das Chinonchlorimid und Dichlorimid als Vertreter dieser Körperklasse. Im Phosphor und Arsenchlorür können jedoch die Chloratome der Reihe nach durch Phenyl ersetzt werden und sind, im Gegensatz zu ersteren, höchst beständige Verbindungen, verhalten sich also genau, wie die entsprechenden anorganischen Körper. Sämtliche Körper von der Zusammensetzung $R_3(As)P$, wo R ein aromatisches Radikal oder Chlor bedeutet, sind befähigt, noch weitere 2 Atome Chlor zu addieren: eine Reaktion, die um so bemerkenswerter ist, da das Arsenpentachlorid in freiem Zustand nicht bekannt ist. Die Dichlorverbindungen, wie z. B. $C_6H_5AsCl_2$, entstehen auch leicht aus den Phospho- resp. Arsenobenzolen durch direkte Einwirkung von Chlor auf die-

selben. Etwas Analoges bei den Azoverbindungen ist die Fähigkeit derselben, unter gewissen Umständen Brom zu addieren.*

Umstehende Tabelle giebt eine Übersicht der bis jetzt dargestellten wichtigsten Phosphor- und Arsenverbindungen.

Die oben erwähnten Chlorüre bilden das hauptsächlichste Ausgangsmaterial zu den weiteren Verbindungen. Ihre Darstellung macht zuweilen Schwierigkeiten, namentlich, wenn es sich um grössere Quantitäten handelt.

Bei den Phosphorverbindungen gelingt die Einführung des Chlorphosphin in das Benzol direkt mittels Aluminiumchlorid. Bei den Arsenverbindungen jedoch ist man bis jetzt auf zwei Methoden zur Darstellung des Phenylarsenchlorürs angewiesen; man erhält dasselbe entweder aus Quecksilberdiphenyl oder aus Triphenylarsin. Beim Durchleiten von Benzol und Arsenchlorür durch glühende Röhren entstehen Phenylarsenchlorür und Diphenyl, welche weder durch Lösungsmittel, noch durch Destillation von einander getrennt werden können.**

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich nun zunächst die Versuche zur Darstellung des Phenylarsenchlorür wiederholt, namentlich in der Absicht, zu prüfen, ob es nicht möglich wäre, eine direkte Umsetzung zwischen Benzol und Arsenchlorür zu erzielen, und ferner die Einwirkung von Salpetersäure auf die Phenylarsinsäure studiert, um Nitro- und durch Reduktion Amidoderivate derselben zu erhalten.

Die direkte Umsetzung von Benzol und Arsenchlorür zu erreichen, ist mir leider nicht gelungen, trotzdem ich die Versuchsbedingungen nach den verschiedensten Richtungen abgeändert habe. Die Möglichkeit einer einfachen Synthese scheint so gut wie ausgeschlossen. Benzol und Arsenchlorür wirken bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zwar aufeinander ein, es bildet sich aber kein Phenylarsenchlorür.

Phosphorchlorür und Benzol setzen sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Phosphenylchlorid um; die Reaktion verläuft auch nicht mit guter Ausbeute, geht aber sehr glatt bei den Homologen.

---

* Werigo. A. 165, 212.

** Michaelis, La Coste A. 201, 194.

Säurederivate.				Chlorderivate.	
O_2ROH		$\begin{matrix}OH\\OROH\\OH\end{matrix}$		RCl_3	
O_2NOH Salpetersäure.	$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol.	—	—	NCl_3 Chlorstickstoff.	OC_6H_4NCl Chinonchlorimi $(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin
O_2POH Metaphosphorsäure.	$C_6H_5PO_2$ Phosphinobenzol.	$\begin{matrix}OH\\OPOH\\OH\end{matrix}$ Orthophosphorsäure.	$C_6H_5P{=}O{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Phosphenylsäure $(C_6H_5)_2P{=}O{<}\begin{matrix}\\OH\end{matrix}$ Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_3PO$ Triphenylphosphinoxyd.	$PCl_{3\,(5)}$ Phosphorchlorür.	$C_6H_5PCl_{2\,(4)}$ Phosphenylchlorid $(C_6H_5)_2PCl_{(3)}$ Diphenylphosphorchlorü $(C_6H_5)_3P(Cl_2)$ Triphenylphosphin.
O_2AsOH Metaarsensäure.	$C_6H_5AsO_2$ Phenylarsinoxyd.	$\begin{matrix}OH\\OAsOH\\OH\end{matrix}$ Orthoarsensäure.	$C_6H_5As{=}O{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Phenylarsinsäure $(C_6H_5)_2As{=}O{<}\begin{matrix}\\OH\end{matrix}$ Diphenylarsinsäure $(C_6H_5)_3AsO$ Triphenylarsinoxyd.	$AsCl_{3\,(5)}$ Arsenchlorür.	$C_6H_5AsCl_{2\,(4)}$ Phenylarsenchlorür $(C_6H_5)_2AsCl_{(3}$ Diphenylarsenchlorür $(C_6H_5)_3As(Cl_2)$ Triphenylarsin

Ammoniakderivate.

RH_3		$H-R=R-H$		$H_2-R-R-H_2$	
NH_3 Ammoniak.	$C_6H_5NH_2$ Anilin.	—	$C_5H_5N=NC_6H_5$ Azobenzol.	H_2N-NH_2 Hydrazin.	$C_6H_5-\underset{H}{N}-\underset{H}{N}C_6H_5$ Hydrazobenzol.
PH_3 Phosphorwasserstoff.	$C_6H_5PH_2$ Phenylphosphin.	—	$C_6H_5P=PC_6H_5$ Phosphobenzol.	H_2P-PH_2 Flüssiger Phosphorwasserstoff.	$(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2$ Tetraphenyldiphosphin.
AsH_3 Arsenwasserstoff.	— Phenylarsin.	—	$C_6H_5As=AsC_6H_5$ Arsenobenzol.	—	$(C_6H_5)_2As-As(C_6H_5)_2$ Phenylkakodyl.

Das Phenylarsenchlorür habe ich dann nach den im experimentellen Teil dieser Arbeit zu beschreibenden Methoden dargestellt und in Phenylarsinsäure übergeführt. Bei der Nitrirung der Phenylarsinsäure ergab sich das höchst merkwürdige Resultat, dass diese Verbindung selbst durch rauchende Salpetersäure in der Siedehitze nicht angegriffen wird. Dagegen gelang es, dieselbe glatt in Nitrophenylarsinsäure $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\As=O\\OH\\OH\end{cases}$ durch Kochen mit der ca. 8fachen Menge 100% Salpetersäure überzuführen. Die Nitroverbindung — es entsteht nur eine der drei möglichen — ist eine prachtvoll kristallisierende Substanz, welche sich namentlich durch ihre ungemein grosse Beständigkeit Oxydationsmitteln gegenüber auszeichnet. Brom z. B. wirkt erst bei 220° im Druckrohr ein.

Die Säure verpufft ebenso, wie alle ihre Derivate, beim Erhitzen. Die Analysen derselben müssen daher mit grösster Sorgfalt und Vorsicht ausgeführt werden. Von Reduktionsmitteln wird sie leicht angegriffen, und zwar wird von einzelnen derselben erst die Arsengruppe und dann die Nitrogruppe reduziert, anstatt umgekehrt, wie man erwarten sollte. Schwefelwasserstoff wirkt unter Bildung von Nitrophenylarsensesquisulfid $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\As=S\\|\\As=S\\NO_2\end{cases}$ darauf ein. Mit Schwefelammonium entsteht amidophenylsulfarsinsaures Ammonium $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SHNH_3\\As=S\\SHNH_3\end{cases}$, welches durch Säuren in Amidophenylarsensulfid $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\AsS'\end{cases}$ Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfällt.

Das dem Arsenpentasulfid $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\As\equiv S_2\end{cases}$ entsprechende Derivat entsteht durch direkte Einwirkung von Schwefel auf Dinitroarsenobenzol. Phosphorige Säure reduziert bei ge-

wöhnlichem Druck in der Siedehitze zu Dinitroarsenobenzol $NO_2C_6H_4As = AsC_6H_4NO_2$. Die Reaktion ist aber nicht quantitativ. Im Druckrohr dagegen erhält man bei 100°—105° Dinitroarsenobenzol in sehr guter Ausbeute. Bei höherer Temperatur (110°) wirkt die phosphorige Säure auch auf die Nitrogruppe ein, und man erhält basische, dunkelgefärbte Körper, die wegen ihrer grossen Unbeständigkeit nicht isoliert werden konnten.

Das Dinitroarsenobenzol lässt sich durch Chlor und Brom leicht in das Nitrophenylarsenchlorür $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsCl_2\end{cases}$, resp. Bromür überführen, die beide gut kristallisierende Körper sind. Jod wirkt weit weniger energisch ein, und man erhält nur einen gelben amorphen Körper.

Das Chlorür vermag noch 2 weitere Atome Chlor unter Bildung eines Tetrachlorids $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsCl_4\end{cases}$ aufzunehmen, das sich mit Wasser zu Nitrophenylarsinsäure und Salzsäure umsetzt. Das Bromür wird durch Brom und Wasser zu Nitrophenylarsinsäure oxydiert, in wasserfreier Lösung durch einen Überschuss von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Aus dem Chlorür (Bromür) erhält man durch Kalilauge und vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure die nitrophenylarsinige Säure $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\As\begin{cases}OH\\OH\end{cases}\end{cases}$.

Aus dem Phenylarsenchlorür erhält man unter den gleichen Umständen das dem Nitrosobenzol entsprechende Phenylarsinoxyd $C_6H_5As = O$. Durch den Eintritt der negativen Gruppe NO_2 wird dasselbe fähig, in ein wahres Derivat der arsenigen Säure überzugehen.

Ob dieser Verbindung die Konstitution $RAs\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ oder $RAs\begin{cases}H\\=O\\OH\end{cases}$ zukommt, kann vorläufig noch nicht festgestellt werden, da sich keine charakteristischen Salze dieser Säure darstellen lassen. Ihren mehr sauren Charakter dem Phenylarsinoxyd

gegenüber zeigt sie nur insofern, als sie aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure nur unvollständig gefällt wird.

Zinn und Salzsäure wirken auf die Nitrophenylarsinsäure stark reduzierend unter Bildung einer unlöslichen Zinndoppelverbindung, aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Giebt man eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zu der wässerigen Lösung der Nitrophenylarsinsäure in genau berechneter Menge und kocht kurze Zeit, so ist der entstehende Niederschlag nur gering. Das Filtrat, zur Abscheidung des Zinn mit Ammoniak im Überschuss versetzt, ist farblos, bräunt sich aber beim Eindampfen und giebt, selbst ziemlich konzentriert, weder mit Salzsäure noch Essigsäure irgend welchen Niederschlag.

Die Salze der Nitrophenylarsinsäure zeigen gegen die der Phenylarsinsäure keine wesentlichen Unterschiede.

Mit Kali oder Natron bildet sie keine kristallisierenden Salze. Das neutrale Ammonsalz ist nur in der Kälte beständig, spaltet beim Erwärmen Ammoniak ab, dabei in das saure Ammonsalz übergehend. Das neutrale Baryumsalz wird durch Kohlensäure in kohlensauren Baryt und saures Salz zerlegt. Das Calciumsalz dagegen wird durch Kohlensäure nicht verändert. Eine höchst charakteristische Eigentümlichkeit der Nitrophenylarsinsäure ist ihre Fähigkeit, mit zweiwertigen Basen basische Salze von der Zusammensetzung $RAs \begin{matrix} \diagup OH \\ = O \\ \diagdown OR\,OH \end{matrix}$ zu bilden. Das Calciumsalz, welches sich beim Kochen der Lösung des neutralen Calciumsalzes bildet, scheint diese Zusammensetzung zu besitzen, ebenso das Kupfersalz. Letzteres entsteht beim Versetzen einer Lösung der Nitrophenylarsinsäure mit einer Lösung von Kupfervitriol in der Wärme als blauer kristallinischer Niederschlag. Auch mit den Lösungen von Salzen anderer Schwermetalle giebt die Lösung der genannten Säure höchst charakteristische Niederschläge. Diese Eigenschaft, schwer lösliche, basische Salze zu bilden, scheint übrigens allen Phenyl-(Tolyl-)arsinsäuren eigen zu sein.

Die Konstitution der Nitrophenylarsinsäure konnte nicht ermittelt werden, ein später anzuführender Versuch erlaubt,

die ortho-Stellung der beiden Substituenten als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Da die Versuche zur Darstellung der Amidophenylarsinsäure durch Reduktion der Nitroverbindung sämtlich fehlschlugen, glaubte ich, vom Phenylamidoarsensulfid ausgehend, ein Chlorür, Oxyd und daraus endlich die Amidosäure erhalten zu können. Wie bekannt, wirkt Salzsäure auf Arsentrisulfid nicht ein, Phenylarsensulfid wird auch noch nicht angegriffen. Dimethylamidophenylarsensulfid aber wird, wie Michaelis und Rabinerson kürzlich gezeigt haben,* durch Salzsäure glatt in das Chlorür übergeführt. Das Amidophenylarsensulfid spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff ab. Die Umsetzung ist aber keine vollständige, es gelang nicht, das Amidophenylarsenchlorür oder -Oxyd in einer zur Analyse genügenden Menge zu isolieren. Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Amidophenylarsensulfid sich zu drei Molekülen mit zwei Äquivalent Säure zu beständigen Salzen vereinigt, eine Thatsache, die auf den ersten Blick ziemlich sonderbar erscheint. Bei näherer Betrachtung der Eigenschaften dieses Sulfids beruht diese Erscheinung wahrscheinlich auf folgenden Thatsachen: Phenylamidoarsensulfid löst sich leicht in Alkalien, schwer in konzentriertem, fast gar nicht in verdünntem Ammoniak, zeigt also schwach saure Eigenschaften. Vereinigen sich nun zwei Moleküle dieses Sulfids mit einer Säure, z. B. Schwefelsäure zu dem neutralen Salz $H_2SO_4(C_6H_4\diagup^{NH_2}_{AsS})_2$, so sind die beiden sauren Gruppen AsS noch im stande, ein drittes Molekül Base zu binden, so das Gleichgewicht in dem Molekül dieser Verbindung herstellend.

Eine ähnliche Erscheinung findet sich beim Glykokoll, welches mit Salzsäure das Salz $\left(CH_2^{NH_2}{-}COOH\right)_2\ HCl$ bildet.

* Ann. 270. 142.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial zu dieser Arbeit, die Phenylarsinsäure, wurde aus dem Phenylarsenchlorür dargestellt durch Überführung in das Tetrachlorid, welches sich mit Wasser glatt zu Phenylarsinsäure und Salzsäure umsetzt, gemäss den Gleichungen:*

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5AsCl_4$$

$$C_6H_5AsCl_4 + 3H_2O = C_6H_5As{=}O(OH)_2 + 4HCl$$

Das Phenylarsenchlorür kann man entweder aus Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ oder Quecksilberdiphenyl $(C_6H_5)_2Hg$ erhalten. Beide Methoden habe ich genau durchprobiert, sowie verschiedene Versuche zur anderweitigen Darstellung des Phenylarsenchlorür angestellt.

Michaelis und La Coste** haben bereits festgestellt, dass Arsenchlorür und Benzol, im Druckrohr erhitzt, nicht aufeinander einwirken. Beide Körper konnten durch fraktionierte Destillation wieder von einander getrennt werden. Lässt man ein Gemisch beider ein glühendes Rohr passieren, so entsteht Diphenyl- und Phenylarsenchlorür, welche weder durch Lösungsmittel noch Destillation von einander getrennt werden konnten.

Arsensäure und Benzol, im Druckrohr 8 Stunden auf 160° erhitzt, zeigten absolut keine Einwirkung.

Arsenchlorür und Benzol reagieren bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ziemlich heftig miteinander. Ich habe diese Reaktion sowohl in konzentrierter Lösung, als nach dem Verdünnen mit Petroläther versucht. Es spaltet sich beim Erwärmen jedesmal Salzsäure ab unter Bildung eines braunen amorphen Körpers, der ausser einigen harzigen Zersetzungs-

* Michaelis La Coste Ann. 201. 203.

** Ann. 201. 193.

produkten viel Arsen enthält. Aus der klar abgegossenen eventuell filtrierten Flüssigkeit konnten durch fraktionierte Destillation Benzol und Arsenchlorür unverändert wieder erhalten werden. Höher siedende Produkte blieben nur in ganz geringer Quantität zurück, zu wenig, um sie näher untersuchen zu können; dieselben waren in Alkalien nicht löslich. Chlorzink bewirkte gar keine Reaktion. Versuche, mit Hilfe der Diazoverbindungen den Arsenrest in das Benzol einzuführen, waren gänzlich erfolglos.

Darstellung des Quecksilberdiphenyl.

Otto und Dreher* wandten flüssiges Amalgam an, nach Aronheim** erzielt man mit 2,7—4 % Natriumamalgam bessere Ausbeuten (33⅓ %). Ich habe folgende Methode als die beste gefunden. 400 g Brombenzol werden mit 500 g Xylol vom Siedepunkt 120°—140°, 750 g 8 % Natriumamalgam und 50 g Essigsäureäthylester in einem 2 l Rundkolben in einem entsprechend grossen Ölbad 36 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Temperatur des Ölbades betrug 157°. Dann wird mit Benzol verdünnt, vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert und so lange mit siedendem Benzol ausgezogen, bis eine abfiltrierte Probe beim Eindampfen keinen Rückstand hinterlässt. Die gesamten Benzollösungen werden abdestilliert — am besten aus einem Ölbad. Im Rückstand scheidet sich beim Erkalten das Quecksilberdiphenyl aus, das, an der Luftpumpe abfiltriert, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen wird, um die dunkelgefärbten Nebenprodukte und etwa mitentstandenes Diphenyl zu entfernen. Man erhält so direkt nur noch schwach gelb gefärbtes Quecksilberdiphenyl. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol stellt es ein weisses Präparat vom richtigen Schmelzpunkt von 120° dar. Die Mutterlaugen werden in derselben Weise weiter verarbeitet und geben noch ziemlich viel Quecksilberdiphenyl.

Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie auf Brombenzol berechnet.

---

* Ann. 154. 93.

** Ann. 194. 148.

Überführung in das Phenylarsenchlorür.*

Zur Darstellung von Phenylarsenchlorür bringe man 500 g frisch destilliertes Arsenchlorür in einen 1 l Rundkolben und trage allmählich, unter beständigem Umschütteln, 100 g zuvor gepulvertes, trockenes Quecksilberdiphenyl ein. Den Kolben bringe man sofort in ein auf 100° angewärmtes Ölbad und erhitze, die Temperatur schnell auf 150°—155° steigernd, 5 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Quecksilberchlorid abgegossen, dasselbe noch einige Mal mit Arsenchlorür extrahiert und die gesamte Flüssigkeit der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktionen von 135°—180°, 180°—240°, 240°—256° werden für sich aufgefangen. Es geht fast alles bis 256° über und bilden sich nur wenig höher siedende Produkte. Aus den verschiedenen Fraktionen lassen sich durch wiederholtes Destillieren Arsenchlorür (Siedepunkt 135°) und Phenylarsenchlorür (Siedepunkt 252°) vollständig von einander trennen. Das so erhaltene Phenylarsenchlorür ist stets etwas sublimathaltig und lässt sich auch durch öftere Destillation nicht ganz vom Quecksilberchlorid trennen.

Die Ausbeute beträgt 65 % der Theorie auf Quecksilberdiphenyl berechnet.

Triphenylarsin.

Ich versuchte nun, ob die Darstellung des Phenylarsenchlorür aus Triphenylarsin vorteilhafter sei. Es stellte sich heraus, dass in Bezug auf Zeit und Kosten beide Methoden sich ziemlich gleich bleiben, aber nach letzterer gelingt es, ein ganz reines Produkt zu erhalten. Das Triphenylarsin wurde nach der Vorschrift von Michaelis und Reese** dargestellt, nur wandte ich die doppelte der theoretischen Menge Natrium an. Zu jedem Versuche wurden in einem 1 l Rundkolben 400 cm^3 absolut wasserfreier Äther mit 80 g fein zerschnittenem Natrium zusammengebracht, der Kolben in kaltes Wasser gestellt, mit Rückflusskühler verbunden und dann ein Gemisch

* Michaelis, La Coste Ann. 201. 197.

** B. 15. 2876. Michaelis u. Philipps B. 19. 1031.

von 101 g Chlorbenzol und 54 g Arsenchlorür unter beständigem Umschütteln zugegeben. Nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaktion ein, man muss gut kühlen und öfters umschütteln. Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion der Hauptsache nach beendet. Man lässt den Apparat noch 6—8 Stunden stehen, filtriert und destilliert den Äther ab. Das zurückbleibende Öl, welches beim Erkalten erstarrt, sammelt man in einer kleinen Schale, erhitzt noch einige Zeit auf dem Wasserbad, um allen Äther zu verjagen und lässt im Exsikkator erkalten. Die Reaktion verläuft vielleicht in zwei Phasen: zunächst verbindet sich das Arsenchlorür mit dem Natrium zu Chlornatrium und Arsennatrium, welches dann weiter auf das Chlorbenzol, unter Bildung von Triphenylarsin und Chlornatrium, einwirkt, gemäss folgenden Gleichungen:

$$3\,Na_2 + AsCl_3 = Na_3As + 3\,NaCl$$
$$Na_3As + 3\,C_6H_5Cl = As(C_6H_5)_3 + 3\,NaCl.$$

Die Ausbeute beträgt 60 % der Theorie.

Überführung in das Phenylarsenchlorür.*

Das oben beschriebene Triphenylarsin kann direkt ohne weitere Reinigung auf Phenylarsenchlorür weiter verarbeitet werden. Zu diesem Zweck wird es in der vier- bis fünffachen Menge Arsenchlorür gelöst und in Druckröhren 30 Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren ist kein Druck vorhanden. Der gesamte Röhreninhalt wurde einer genauen, wiederholten, fraktionierten Destillation unterworfen, zuerst die Fraktionen innerhalb 20° aufgefangen und aus diesen dann folgende Körper isoliert:

1. Siedepunkt 90°—135° unbekannt,
2. „ 135° Arsenchlorür,
3. „ 252° Phenylarsenchlorür,
4. „ über 252° Gemisch von Mono- und Diphenylarsenchlorür.

Die höher siedenden Anteile wurden von neuem mit Arsenchlorür eingeschlossen und, wie oben, weiter verarbeitet. Das Auftreten von Körpern, die unterhalb 135° sieden, war gegen

* Michaelis, Reese B. 15. 2876.

alle Erwartung; ich untersuchte deshalb diese Fraktion näher. Sie verhielt sich fast genau, wie ein Gemisch von Arsenchlorür und Benzol. Die Destillation begann bei 90°, dann stieg das Thermometer langsam bis 135° (Benzol und Arsenchlorür lassen sich trotz ihrer weit auseinander liegenden Siedepunkte nicht durch einmalige Destillation von einander trennen). Meine Vermutung, Benzol unter den Händen zu haben, bestätigte sich, als ich eine Probe des Destillates mit Wasser und Natronlauge versetzte Es schied sich, nachdem alle arsenige Säure in Lösung gegangen war, das Benzol als auf der Lösung schwimmende Schicht aus. Ich isolierte nun eine grössere Quantität und erkannte den Körper sowohl durch seinen genauen Siedepunkt von 79°, als durch seine Fähigkeit, mit konzentrierter Salpetersäure Nitrobenzol zu bilden, als reines Benzol.

Die Reaktion scheint demnach in zwei Richtungen zu verlaufen, einmal nach der allgemeinen Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Ausserdem wirken das Triphenylarsin und Arsenchlorür unter Abspaltung von Arsen und Salzsäure aufeinander ein, bei gleichzeitiger Bildung hochchlorierter Benzole. Die Salzsäure reagiert dann bei dem herrschenden hohen Druck mit Triphenylarsin oder Phenylarsenchlorür, dieselben zu Benzol und Arsenchlorür umsetzend.

$$(C_6H_5)_3As + 3\,HCl = 3\,C_6H_6 + AsCl_3$$
$$C_6H_5AsCl_2 + HCl = C_6H_6 + AsCl_3.$$

Hiermit übereinstimmend sind die bei dem Prozess auftretenden Zersetzungsprodukte, der in den Röhren ausgeschiedene dunkle Schlamm und die Abwesenheit jedweden Druckes beim Öffnen der Röhre.

Die Ausbeute an Phenylarsenchlorür beträgt 28 % des angewandten Chlorbenzols.

Phenylarsinsäure.

Zur Darstellung der Phenylarsinsäure ist es nicht nötig, erst das Tetrachlorid zu isolieren und dann dasselbe mit Wasser umzusetzen. Führt man beide Operationen gleich-

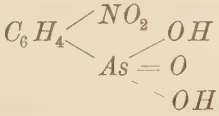
zeitig aus, so erhält man ein ebenso reines Präparat in vorzüglicher Ausbeute.

25 g Phenylarsenchlorür werden in einem Kolben von 150 cm^3 Inhalt mit 100 cm^3 Wasser übergossen und ein kräftiger Chlorstrom so lange eingeleitet, bis keine öligen Tropfen des Chlorürs mehr zu sehen sind. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei so stark, dass alle entstehende Säure in Lösung geht.

Scheidet sich dieselbe durch irgend einen Umstand schon beim Einleiten des Chlors aus, so muss bis zur vollständigen Lösung erwärmt werden. Die so erhaltenen Lösungen werden auf dem Wasserbad zur Entfernung der Salzsäure wiederholt zur Trockne verdampft, die Phenylarsinsäure durch Umkristallisieren gereinigt und schliesslich, um die letzten Spuren Salzsäure zu entfernen, über Natronkalk getrocknet.

Ausbeute: quantitativ.

Nitrophenylarsinsäure.



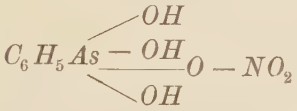
Wird Phenylarsinsäure mit Salpetersäure, selbst gewöhnlicher, sogenannter konzentrierter, gekocht, so lässt sie sich unverändert aus der Lösung wieder gewinnen, wird also nicht angegriffen. Ich versuchte nun zuerst die Darstellung analog der Nitrophosphenylsäure* durch Erhitzen der Phenylarsinsäure mit roter, rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr. Die erste Röhre wurde 12 Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt. Beim Öffnen des Rohrs war nur geringer Druck vorhanden, nach dem Abdampfen der Salpetersäure blieb die unveränderte Phenylarsinsäure zurück. Eine Röhre mit 20 g Substanz und 40 g Salpetersäure im Schiessofen auf 110° erhitzt, liess noch keine Einwirkung der letzteren erkennen. Eine dritte Röhre auf 125° erhitzt, platzte. Von 4 Röhren mit je 10 g Substanz blieb bei dieser Temperatur nur eine unversehrt. Der Inhalt in einer Schale auf dem Wasserbad verdampft, hinterliess eine gelbe, in der Kälte

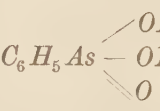
* Michaelis. Benzinger Ann. 188. 275.

festwerdende Masse, die, auf dem Platinblech oder im Reagensrohr erwärmt, verpuffte. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Eindampfen der Lösung einen kristallinischen weissen Körper zu isolieren, der beim Erhitzen verpuffte und auch bezüglich seiner Kristallform mit der Phenylarsinsäure nicht zu verwechseln war. Die Ausbeute war sehr gering; aus der Mutterlauge konnte, trotz aller Bemühungen, kein weiteres Material erhalten werden. Um mehr Nitroverbindung zu erhalten, erhitzte ich je 5 g Substanz mit 30 g roter, rauchender Salpetersäure 6 Stunden im Druckrohr auf 120° bis 130°. Die Versuche mussten nach einiger Zeit aufgegeben werden, da nur wenige Röhren ganz blieben. Ich versuchte nun, da es nicht ratsam schien, mit Salpeterschwefelsäure zu arbeiten, ganz konzentrierte Salpetersäure von 100 % Gehalt an HNO_3, wie solche seit einiger Zeit von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig in den Handel gebracht wird.* Eine kleine Quantität Phenylarsinsäure, mit 15 cm³ dieser Säure in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft, hinterliess ein Öl, das beim Versetzen mit Wasser sofort kristallinisch erstarrte und fast reine Nitrophenylarsinsäure war. (Bei der Nitrierung im Druckrohr waren die erhaltenen Massen schwer zum Erstarren zu bringen.) Wird eine grössere Quantität (z. B. 20 g Phenylarsinsäure, 70 g HNO_3) auf dem Wasserbad eingedampft, so findet nur unvollständige Nitrierung statt. Am besten gelang der Versuch in folgender Weise: 10 g Phenylarsinsäure werden in einem Kolben von 100 cm³ Inhalt in 80 g konzentrierter Salpetersäure gelöst, auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt, bis ca. $^2/_3$ der Salpetersäure abdestilliert ist und die Lösung dann, wie unten angegeben, weiter behandelt. Die Nitrierung verläuft so glatt und in guter Ausbeute. Mehr als 10 g Substanz auf einmal zu nehmen, ist nicht ratsam. Es entstand nun stets, ob die Nitrierung gelungen war oder nicht, als Nebenproduct ein gelber, in Wasser leicht löslicher Körper. Nach dem Auskristallisieren der Nitroverbindungen blieb dieser immer als ölige, schwer erstarrende Masse zurück. Es konnte

* D. R. P. Nr. 63207.

eine isomere Verbindung sein; um diese, wenn möglich, zu isolieren, löste ich wiederholt in kochendem Wasser, dampfte ein, um zunächst alle Salpetersäure zu verjagen und eine neue Kristallfraktion zu erhalten. Ich bekam zuletzt unveränderte Phenylarsinsäure. Es wurde nun eine Probe des ursprünglichen Rückstandes getrocknet und nochmals nitriert, wobei sich beim Erkalten und Versetzen mit Wasser reichlich Nitrosäure ausschied. Danach ist es höchst wahrscheinlich, dass sich einfach ein Molekül Salpetersäure mit einem Molekül Phenylarsinsäure direkt oder unter Austritt von Wasser verbunden hat, entsprechend den Formeln



oder


Die Nitrophenylarsinsäure ist in salpetersäurehaltigem Wasser schwer löslich, während die Phenylarsinsäure darin leicht löslich ist. Es gelang mir so eine glatte Trennung der Nitro- von der unveränderten Säure. Der Inhalt der Kolben wird nach dem Aufkochen in 75 cm^3 Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich die Nitrosäure in kleinen Blättchen aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Mutterlaugen werden stark eingeengt und liefern ebenfalls noch eine reichliche Menge Substanz.

Die beiden ersten Kristallfraktionen sind fast reine Nitrosäure. In den Mutterlaugen hat man ein Gemisch von unveränderter und nitrierter Säure, man dampft am besten zur Trockne ein und nitriert nochmals.

Aus 250 g Phenylarsinsäure wurden 253 g reine Nitrosäure erhalten, also 80 % der theoretischen Menge.

Alle Kristallfraktionen, die ich erhalten konnte, erwiesen sich als ein und derselbe Körper, isomere Verbindungen konnte ich nicht nachweisen. Die Säure schmilzt nicht beim Erwärmen; im Reagensrohr spaltet sie erst Wasser ab und verpufft schliesslich. Sie ist ungemein leicht löslich in heissem Wasser. 100 Teile Wasser von 18° lösen nur 2 Teile Säure. Sie ist ferner löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. 0,3143 g Substanz lieferten 0,0645 H_2O und 0,3373 CO_2,
2. 0,2122 g „ „ 0,0501 H_2O und 0,2287 CO_2,
3. 0,4690 g „ „ 24,9 cm³ feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 743 mm und einer Temperatur von 18°,
4. 0,7824 g Substanz lieferten 39,5 cm³ Stickstoff bei 756,5 mm und 20°,
5. 0,4125 g Substanz lieferten 0,2080 As_2S_3.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
% *C*: 29,15	29,27	29,35	—	—	—
% *H*: 2,43	2,29	2,63	—	—	—
% *N*: 5,67	—	—	6,01	5,75	—
% *As*: 30,36	—	—	—	—	31,00
% *O*: 32,39	—	—	—	—	—

Die Nitrophenylarsinsäure kristallisiert aus der wässerigen Lösung in dünnen Blättchen des rhombischen Systems und lässt sich dadurch leicht von der Phenylarsinsäure unterscheiden, welche in dünnen Nadeln kristallisiert, die jedenfalls dem monoklinen System angehören. Die Kristalle der ersteren sind sehr selten und dann nur äusserst klein in guter Ausbildung zu erhalten, ich musste daher auf eine genaue Winkelmessung verzichten. Dieselben sind stark doppelbrechend und zeigen, unter dem Mikroskop bei + Nicolls betrachtet, gerade Auslöschung. Vorherrschend ist das Makropinakoid, welches von Vertikalprismen und Makrodomen begrenzt wird. Die letzteren schneiden sich unter sehr stumpfen Winkeln. An manchen Kristallen treten noch Pyramiden auf, die die *b*- und *c*-Achse in gleicher, die *a*-Achse in einer grösseren Entfernung schneiden.

Die wässerige Lösung der Nitrophenylarsinsäure giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Bleiacetat einen weissen, mit Kupfersulfat einen blauen kristallinischen Niederschlag, der in der Wärme unlöslich ist. Diese Reaktion tritt in der Kälte erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort ein. Mit Platinchlorid entsteht nur eine

Trübung, beim Versetzen mit Natronlauge Ausscheidung eines gelben Körpers.

Die mit Ammon genau alkalisch gemachte Lösung zeigt folgende Reaktionen:

Sie giebt mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Nickelsulfat einen weissen Niederschlag, einen rötlichen mit Kobaltnitrat, einen blauen mit Kupfersulfat; Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat scheiden erst beim Erwärmen unlösliche Verbindungen aus. Mit molydänsaurem Ammon tritt keine Reaktion ein.

Nitrophenylarsinsaures Kalium und Natrium.

Die Kalium- resp. Natriumsalze der Nitrophenylarsinsäure kristallisieren nicht. Neutralisiert man eine Probe der Säure mit Kali- oder Natronlauge, so bleibt beim Eindampfen eine amorphe Masse zurück. Da die Salze einiger Säuren, unter anderen auch die der Arsensäure, an und für sich basisch reagieren, so wiederholte ich die Versuche unter Anwendung von Normallösungen, um festzustellen, welches Salz beim Neutralisieren entsteht; es zeigte sich, dass die basische Reaktion eintrat, noch ehe die für das saure Salz berechnete Menge $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zugegeben worden war. Als Indikator diente bei allen diesen Versuchen Phenolphtaleïn.

1. 0,2317 g gebrauchten zur Neutralisation 7,0 cm³ $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge.
2. 0,4523 g gebrauchten 13,1 cm³.

	I.	II.
Berechnet cm³ *N*-Lösung	9,4	18,3
gebraucht „ „ „	7,0	13,1
in Prozenten ausgedrückt		
saures Salz = 100 %	74,4	71,6

Es ergiebt sich hieraus, dass man durch Neutralisieren mit Kalilauge ein Salz von einer bestimmten Zusammensetzung nicht erhält. Nach dieser Erfahrung versetzte ich genau abgewogene Mengen Säure mit der für das saure sowohl, als das neutrale Salz berechneten Menge Kali- resp. Natron-Normallauge, dampfte die Lösungen ein, versuchend, kristallisierte Körper daraus zu erhalten. Ich bin auch so zu keinem

nennenswerten Resultat gekommen. Das saure Natron- und Kaliumsalz bilden schwach kristallinische Krusten.

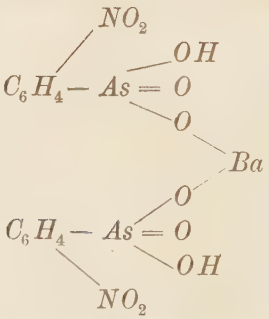
Saures und neutrales nitrophenylarsinsaures Ammonium.

Das neutrale Ammonsalz ist nur in wässeriger Lösung beständig; es spaltet beim Eindampfen seiner Lösung ein Molekül Ammoniak ab, dabei in das saure Salz übergehend. Es entsteht durch Auflösen der Nitrophenylarsinsäure in der berechneten Menge Ammoniak und zeigt die oben erwähnten Reaktionen. Wird eine Lösung der Säure mit Normalammon versetzt, so tritt Farbenumschlag ein, nachdem ungefähr 2 Moleküle Ammoniak zugegeben worden sind. Die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, spaltet genau ein Molekül NH_3 ab, wovon man sich durch Zurücktitrieren leicht überzeugen kann.

1. 0,1193 g wurden durch 10,1 cm³ $^1/_{10}$ Normal-Ammonlösung neutralisiert.
2. 0,3996 g durch 31,5 cm³.

	I.	II.
Berechnet cm³ $^1/_{10}$ NH_3 . . .	9,7	32,3
gebraucht cm³ $^1/_{10}$ NH_3 . . .	10,1	31,5
nach dem Eindampfen für		
1 Mol. NH_3 berechnet . . .	—	16,4
gebraucht . . .	—	16,2

Nitrophenylarsinsaures Baryum.



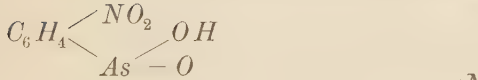
Das Baryumsalz verhält sich ähnlich dem Ammonsalz, nur das saure Salz ist beständig, das neutrale wird durch

Kohlensäure äusserst leicht in saures Salz und Baryumkarbonat zerlegt. Man erhält das saure Salz durch Auflösen von Nitrophenylarsinsäure in überschüssigem Barytwasser und darauf folgendem Einleiten von Kohlensäure. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat wird die Lösung stark eingeengt. Das Salz scheidet sich dabei in undeutlichen Kristallen aus. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, etwas schwerer in siedendem.

0,4567 g Substanz lieferten 0,1701 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
% Ba 21,78.	21,89.

Nitrophenylarsinsaures Calcium.



$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ As\begin{cases} OH \\ -O \\ OCaOH \end{cases} \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ AsO(O_2Ca) + H_2O. \end{cases}$$

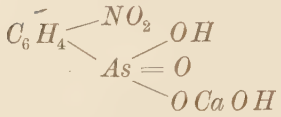
Das neutrale Calciumsalz ist im Gegensatz zum vorigen durch Kohlensäure nicht zerlegbar; man erhält es durch Behandeln von Calciumkarbonat mit Nitrophenylarsinsäure in wässeriger Lösung. Einen Teil der Lösung dampfte ich auf dem Wasserbad ein, trocknete den Rückstand bei 110° und bestimmte das darin enthaltene Calcium.

0,1526 g Substanz lieferten 0,0317 g CaO.

Berechnet für neutrales Salz:	Gefunden:
% Ca 14,03.	14,80.

Der Überschuss an Calcium dürfte auf mit in Lösung gegangenes Calciumkarbonat zurückzuführen sein. Um nun ein möglichst reines Salz zu erhalten, erhitzte ich den anderen Teil der Lösung zum Sieden. Dabei scheidet sich das Calciumsalz in äusserst feinen, stark glänzenden Blättchen aus. Dieselben wurden abfiltriert, einmal mit heissem Wasser gewaschen und ebenfalls bei 110° getrocknet. Eine Analyse ergab einen auf das basische Salz stimmenden Wert.

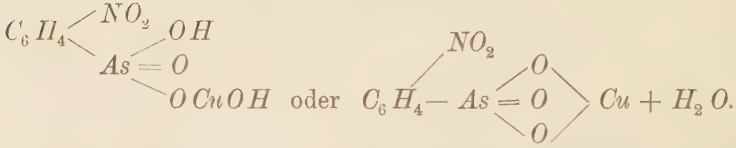
0,3241 g Substanz lieferten 0,0583 g CaO

Berechnet für:	Gefunden:
	
% Ca 13,20.	12,99.

Das Calciumsalz ist in der Kälte leicht löslich; aus der heissen Lösung fällt es, wie beschrieben, aus. Folgende Gründe veranlassen mich, dasselbe als basisches Salz, entsprechend obiger Formel, aufzufassen:

1. Seine Fällbarkeit beim Kochen der Lösung;
2. die grosse Neigung der Säure, einbasische Salze zu bilden;
3. die Analogie mit dem Kupfersalz;
4. die Beständigkeit beim Trocknen.

Nitrophenylarsinsaures Kupfer.



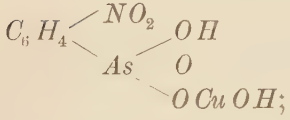
Das Kupfersalz stellte ich zunächst aus dem neutralen Ammonsalz durch Versetzen mit einer Lösung von Kupfersulfat in der Kälte dar und wusch den entstandenen Niederschlag aufs sorgfältigste mit Wasser aus. Die Analysen des getrockneten Salzes lieferten stets 1—2 % Kupfer mehr, als für das neutrale Salz berechnet worden war. Als die Fällung hierauf in heisser Lösung vorgenommen wurde, fand ich zu wenig Kupfer. Ich untersuchte nun zunächst das Verhalten der Säurelösung für sich gegen Kupfersulfat. Die beiden Lösungen, in der Kälte zusammengebracht, reagieren nicht mit einander, aber schon bei gelindem Erwärmen tritt Trübung ein, und bei Siedehitze scheidet sich ein kristallinisches Kupfersalz in reichlicher Menge aus. Betrachtet man nun die Eigenschaften des neutralen Ammonsalzes näher, namentlich die, Ammoniak äusserst leicht abzuspalten, so ist es sehr leicht erklärlich, warum zuerst stets zu viel Kupfer gefunden wurde.

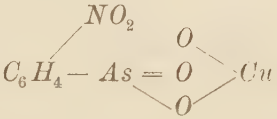
Es reagiert zuerst das nur locker gebundene Ammon mit dem Kupfersulfat unter Abscheidung von Kupferhydroxyd, das restierende saure Ammonsalz der Nitrophenylarsinsäure unter Bildung von saurem schwefelsaurem Ammonium und nitrophenylarsinsaurem Kupfer. Wird die Fällung in der Kälte vorgenommen, so bleibt leicht Kupferhydroxyd zurück; in der Wärme entsteht neutrales schwefelsaures Ammon und das anfangs gefällte Kupferhydroxyd wird wieder an Schwefelsäure gebunden. Das Kupfersalz, welches aus dem Ammonsalz in der Wärme erhalten wurde, hat dieselbe Zusammensetzung, wie dasjenige, welches durch die Säure allein aus Kupferlösungen gefällt wird.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1. Darstellung aus dem Ammonsalz:
   0,4582 g Substanz lieferten 0,1077 g Kupferoxyd;
2. Darstellung durch Fällung der wässerigen Säurelösung:
   0,2329 g Substanz lieferten 0,0547 g Kupferoxyd.

Berechnet für:





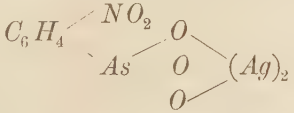
% *Cu* 19,32. 20,45.

Gefunden:

I.	II.
18,70.	18,72.

Das Kupfersalz ist also entweder, wie wahrscheinlich, ein basisches oder ein neutrales wasserhaltiges Salz; es ist leicht löslich in Säuren und in Ammoniak, in letzterem mit violetter Farbe. Beim Trocknen wird es nicht verändert, in der Hitze verpufft es.

Nitrophenylarsinsaures Silber.



Dieses Salz ist das einzige wasserfreie neutrale Salz, welches ich analysenrein erhalten konnte. Es entsteht beim

Versetzen des neutralen Ammonsalzes mit Silbernitrat als weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher, Niederschlag. Es bildet getrocknet ein weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen sehr leicht verpufft.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure.

0,3769 g Substanz lieferten 0,233 g Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
% Ag 46,85.	46,54.

Anhydrid der Nitrophenylarsinsäure.

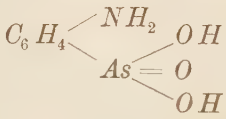
$$NO_2 - C_6H_4AsO_2$$

Dieses dem Dinitrobenzol entsprechende Derivat konnte nicht rein erhalten werden. Die Nitrophenylarsinsäure verändert sich nicht beim Erhitzen auf 140°. Bei 180° spaltet sie einen Teil Wasser ab, etwas mehr bei 230°, wenige Grade höher tritt Zersetzung ein.

1,1315 g Substanz verloren bei 230° 0,07 g Wasser = 6,18%.

Der berechnete Gewichtsverlust beträgt . . . . . 7,28%.

Amidophenylarsinsäure.



Dieselbe konnte leider nicht isoliert werden. Wird die Nitrophenylarsinsäure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so scheidet sich eine dunkel gefärbte amorphe Masse aus, die stark zinnhaltig ist. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom ausgeschiedenen Zinnsulfid abfiltriert und eingedampft, bleibt als Rückstand eine zinnhaltige Masse, die von Schwefelwasserstoff nicht weiter verändert wird und aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

Versetzt man die wässerige Lösung der Nitrophenylarsinsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure in berechneter Menge, so

erhält man nur geringe Abscheidung von amorphen Körpern, die abfiltrierte Lösung stark eingeengt, scheidet eine kleine Quantität Kristalle aus, die ich aber nur einmal in zu einer Chlorbestimmung genügender Menge isolieren konnte.

10 g Nitrophenylarsinsäure wurden in 50 cm³ 20% Salzsäure gelöst und zu der heissen Lösung 120 cm³ Zinnchlorür-Lösung (auf 1 Liter 225 g $Sn\,Cl_2 + 7H_2O$ enthaltend) auf einmal zugegeben, dann noch ca. 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Vom Unlöslichen abfiltriert und auf dem Wasserbad so weit als möglich eingeengt, schied die Lösung beim Erkalten sehr feine weisse Kristalle aus. Dieselben wurden abfiltriert, einmal mit Salzsäure gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ich erhielt im ganzen 0,2041 g.

Dieselben lieferten 0,1728 g $Ag\,Cl$.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4(NH_2)(OH)As(=O)(OH)\;HCl\,SnCl_2 + 4H_2O$		
% Cl	20,7	 20,9

Ob die erhaltenen Kristalle nun wirklich dieser Zusammensetzung entsprechen, oder nur eine zufällig stimmende Analyse vorliegt, konnte bei der äusserst geringen Quantität nicht festgestellt werden. Es zeigt sich durch diese Versuche, dass bei einem Überschuss des Reduktionsmittels auch die Arsengruppe angegriffen wird. Nimmt man die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure quantitativ vor, so scheint die Nitrogruppe allein reduziert zu werden. Aus der erhaltenen Lösung konnte ich die Amidosäure mittelst Schwefelwasserstoff nicht isolieren, da die Phenylarsinsäuren dabei in Sulfide übergehen. Beim Versetzen mit Ammoniak scheidet sich das Zinnoxyd aus. Das klare Filtrat zersetzt sich beim Eindampfen; es gab weder mit Essigsäure noch mit Salzsäure einen Niederschlag. Andere Reduktionsmittel zeigten sich zur Darstellung der Amidophenylarsinsäure ebenfalls nicht geeignet. Das einzige, welches ausser der Zinnchlorürsalzsäurelösung eine partielle Reduktion gestattet, das Schwefelammonium, ist in diesem Fall ausgeschlossen, da der Schwefelwasserstoff zu leicht mit dem Arsenrest reagiert.

Wie bereits Michaelis und Schulte* gezeigt haben, entsteht beim Behandeln der Phenylarsinsäure mit phosphoriger Säure Arsenobenzol.

Die Nitrophenylarsinsäure wird durch dieses Reagens leicht in die entsprechende Arsenoverbindung übergeführt.

Dinitroarsenobenzol.

$$NO_2 - C_6H_4As = AsC_6H_4 - NO_2.$$

Wird Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure in konzentrierter Lösung gekocht, so scheidet sich ein amorpher gelber Körper aus. Die Reaktion ist nicht quantitativ; um bessere Ausbeuten zu erhalten, nahm ich die Reduktion im Druckrohr vor.

10 g Nitrophenylarsinsäure wurden mit 40 g phosphoriger Säure 12 Stunden lang auf 115° erhitzt. Der gelbe Körper hatte sich reichlich ausgeschieden: er wurde auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaktion gewaschen und schliesslich auf Thontellern getrocknet. Der erhaltene Körper ist, wie durch die Analysen und seine Reaktionen bewiesen wird, ein Dinitroarsenobenzol. Er stellt trocken ein hellgelb gefärbtes amorphes, sehr feines Pulver dar. Die Reaktion verläuft gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ As\begin{cases}O\\ OH\end{cases}\end{cases} + 4\,H_3PO_3 = NO_2C_6H_4As = AsC_6H_4NO_2 + 4\,H_3PO_4 + 2\,H_2O.$$

Aus 10 g Säure erhielt ich 6,5 g Dinitroarsenobenzol, entsprechend einer Ausbeute von 80 % der Theorie. Dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Es wurden der Reihe nach versucht kaltes und heisses Wasser, Alkalien, verdünnte Säuren, Essigsäuren, Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Phenol. Beim Erhitzen verpufft es, ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt dabei eine sehr voluminöse Kohle.

---

* B. 15. 1952.

1. 0,3214 g gaben 20,4 cm³ feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 752 mm und einer Temperatur von 21°.
2. 0,4393 g gaben 0,0787 g H_2O und 0,5452 g CO_2.
3. 0,4281 „ „ 0,0895 „ H_2O „ 0,5616 „ „

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
% C . . .	36,55	—	35,54	35,79
% H . . .	2,01	—	2,00	2,31
% As . .	38,07	—	—	—
% N . . .	7,10	7,14	—	—
% O . . .	16,25	—	—	—

Es verbindet sich leicht mit den Halogenen und mit Schwefel, Oxydationsmittel führen es in Nitrophenylarsinsäure über.

Amidoarsenobenzol. (?)

Je nach den Bedingungen, unter welchen man phosphorige Säure auf Nitrophenylarsinsäure einwirken lässt, wird entweder nur die Arsengruppe reduziert oder auch die Nitrogruppe.

Bei gewöhnlichem Druck entsteht in der Siedehitze nur Dinitroarsenobenzol. Die Reaktion ist unvollständig, es bleibt stets ein Teil der Säure unangegriffen.

Im Druckrohr entsteht gewöhnlich — und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war und je länger die Einwirkung dauerte — ein säurelöslicher Körper, wahrscheinlich das Amidoarsenobenzol. Das Phosphorsäurefiltrat ist stets stark gefärbt und giebt beim Versetzen mit Ammoniak in der Kälte einen farblosen Niederschlag eines sehr voluminösen Körpers. Derselbe ist, frisch bereitet, in Säuren leicht löslich, daraus durch Alkalien wieder fällbar. Aber schon beim Abfiltrieren bräunt er sich und trocknet schliesslich zu einem dunklen, amorphen Pulver zusammen, welches sich nicht mehr in Säuren löst.

Nitrophenylarsentetrachlorid.

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ AsCl_4 \end{cases}$$

Chlor wirkt ziemlich lebhaft auf Dinitroarsenobenzol ein; es bilden sich dabei, unter schwacher Erwärmung, dunkel

gefärbte, schmierige Massen, die noch unzersetzte Substanz einschliessen. Suspendiert man das Dinitroarsenobenzol in Petroläther oder Chloroform, so geht das Tetrachlorid bei der Einwirkung von Chlor in Lösung und kann von den mitentstandenen Nebenprodukten leicht getrennt werden.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Tetrachlorid in langen Nadeln aus, die an der Luft leicht Wasser anziehen. Das Chlorid geht dabei unter Salzsäureabspaltung in Nitrophenylarsinsäure über. Ich musste daher auf Analyse und nähere Identifizierung dieses Körpers verzichten.

Nitrophenylarsenchlorür.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsCl_2\end{cases}$$

Giebt man zu der Lösung des Tetrachlorids in Petroläther oder Chloroform Dinitroarsenobenzol im Überschuss, so setzt es sich mit diesem zu Dichlorür um, gemäss der Gleichung:

$$NO_2C_6H_4As = AsC_6H_4NO_2 + 2C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsCl_4\end{cases} = 4C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsCl_2.\end{cases}$$

Nach dem Abdestillieren des Chloroform aus dem Wasserbad bleibt das Chlorür als ölige Masse zurück, die im Exsikkator kristallinisch erstarrt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels scheidet es sich in kleinen, weissen Kristallen aus. Es schmilzt bei 46°—47°. Von Wasser wird es nicht verändert.

0,2930 g gaben 0,3085 g $AgCl$.

	Berechnet:	Gefunden:
% Cl . . .	26,49	26,04

Nitrophenylarsenbromür.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\AsBr_2\end{cases}$$

Brom wird von Dinitroarsenobenzol unter schwacher Erwärmung absorbiert. Zur Darstellung der Nitrophenylarsenbromür suspendiert man am besten das Nitroarsenobenzol in unter 50° siedendem Petroläther, giebt Brom zu, bis die

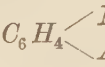
Braunfärbung auch beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, dann noch etwas der Arsenoverbindung, um den Überschuss des Brom zu entfernen, filtriert vom Ungelösten ab und verdunstet das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, am zweckmässigsten im Vakuum. Das Nitrophenylarsenbromür fällt so in kleinen weissen Kristallen aus. Es ist in Petroläther schwer löslich, leichter in Chloroform. Von Wasser wird es nicht verändert.

0,1831 g Substanz lieferten 0,1930 g *AgBr*.

	Berechnet:	Gefunden:
% *Br*	44,82	44,83

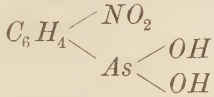
Ein Tetrabromid konnte nicht erhalten werden. Versetzt man das Bromür in ätherischer Lösung mit weiteren Mengen Brom, so tritt sofort Braunfärbung ein, und der Geruch des Broms verschwindet nicht mehr. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten reines Bromür. Dinitroarsenobenzol oder Nitrophenylarsenbromür geben mit Wasser und Brom Nitrophenylarsinsäure.

Nitrophenylarsenjodür.



Dasselbe konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Jod wird von Dinitroarsenobenzol nur langsam absorbiert. Das Jodür ist in Petroläther löslich. Es scheidet sich aus der Lösung als gelber öliger Körper aus. Die Ausbeute war sehr gering.

Nitrophenylarsinige Säure.



Nitrophenylarsenchlorür und Bromür lösen sich glatt in Alkalien. Beim Einleiten von Kohlensäure fällt die nitrophenylarsinige Säure in weissen Flocken aus. Die Fällung ist in Folge der geringen Löslichkeit der Säure in kohlensauren Alkalien keine vollständige. Eine bessere Ausbeute erzielt man durch vorsichtiges Versetzen mit Salzsäure. Es ist zweck-

mässig, jede Erwärmung bei diesem Prozess zu vermeiden, da sonst leicht Zersetzungen eintreten. In der Kälte erhält man die Säure als eine weisse, flockige Masse. Ich glaubte, nach Analogie mit dem Phenylarsenchlorür, welches unter den gleichen Bedingungen Phenylarsinoxyd giebt, Nitrophenylarsinoxyd zu erhalten. Die Analysen gaben aber für die nitrophenylarsinige Säure stimmende Werte. Durch den Eintritt der negativen Nitrogruppe ist der Rest $As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ existenzfähig, genau wie es bereits für die benzarsinige Säure von La Coste* nachgewiesen wurde.

Die so erhaltene Säure vermag noch keine Salze zu bilden, ihren mehr sauren Charakter dem Phenylarsinoxyd gegenüber zeigt sie nur in der geringen Löslichkeit in kohlensauren Alkalien.

Die Säure ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser schrumpft sie zusammen, ohne sich darin zu lösen. Sie bräunt sich beim Erwärmen und verpufft bei stärkerem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,2703 g lieferten 14,7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16° und 760 mm Barometerstand.

0,2218 g lieferten 0,0488 H_2O und 0,2525 g CO_2.

	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\AsO\end{matrix}$:	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\As\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\end{matrix}$:	Gefunden:
% C . .	33,80	31,17	31,06
% H . .	1,88	2,59	2,44
% N . .	6,57	6,06	6,34
% As .	35,21	32,48	—
% O . .	22,54	27,70	—

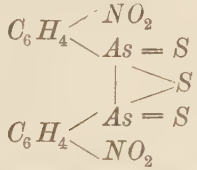
Schwefelverbindungen der Nitrophenylarsinsäure.

Von den Sulfiden der Nitrophenylarsinsäure wurden das Nitrophenylarsensesquisulfid, das Amidophenylarsensulfür und das Nitrophenylarsendisulfid erhalten.

* Ann. 238, 14.

Die beiden ersteren entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium auf Nitrophenylarsinsäure, letzteres aus dem Dinitroarsenobenzol durch Addition von Schwefel. Es ist bis jetzt das erste Derivat des Arsenpentasulfids, welches bei den aromatischen Arsenverbindungen erhalten wurde.

Nitrophenylarsensesquisulfid.



Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich 10 g Säure in 200 g warmem Wasser von 50°—60°, leitete Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, liess 12 Stunden stehen, erwärmte, leitete wieder ein und wiederholte diese Operation im ganzen viermal. Es bildet sich so eine milchige Flüssigkeit; beim Kochen derselben schmilzt der ausgeschiedene Schwefel und das Sulfid zusammen, es ist deshalb besser, nur bis 60° zu erwärmen, in kalter Lösung dauert die Einwirkung zu lange. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Ammoniak versetzt, in welchem das Sulfid leicht löslich ist und vom Schwefel abfiltriert. Im Filtrat wird das Sulfid durch Salzsäure als gelber, flockiger Niederschlag gefällt. Zur weiteren Reinigung löste ich dasselbe in Benzol und fällte es mit 90% Alkohol wieder aus. Man erhält es so in kleinen, undeutlichen Kristallen, aber sehr rein. Den in Lösung bleibenden Rest kann man durch Zusatz von sehr wenig Wasser erhalten.

Das Sulfid schmilzt unter kochendem Wasser, trocken bei 119°, bei weiterem Erhitzen verpufft es. Es ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther, leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; von Alkalien wird es leicht gelöst, aus den Lösungen fällen Säuren unverändertes Sulfid. Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Nitrophenylarsinsäure übergeführt. Die Analysen gaben folgende Werte:

1. 0,4439 g lieferten 0,6175 g $BaSO_4$,
2. 0,4025 „ „ 0,5640 „ $BaSO_4$,
3. 0,6445 „ „ 33 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° u. 767 mm,
4. 0,3665 „ „ 0,0570 H_2O und 0,3995 CO_2,
5. 0,3060 „ „ 0,2395 g $MgNH_4AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
% C . . .	29,39	—	—	—	29,71	—
% H . . .	1,64	—	—	—	1,72	—
% N . . .	5,71	—	—	5,88	—	—
% As . . .	30,61	—	—	—	—	30,88
% S . . .	19,59	19,14	19,37	—	—	—
% O . . .	13,06	—	—	—	—	—

Amidophenylarsensulfid.

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\AsS\end{cases}$$

Wird Nitrophenylarsinsäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht das Monosulfid als amorpher, weisser, schwer rein zu erhaltender Körper. Ich löste zu seiner Darstellung 20 g Säure in höchst konzentriertem Ammoniak und leitete einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Dann erwärmte ich zwölf Stunden auf dem Wasserbad, ersetzte das abgedampfte Ammoniak durch frisches, leitete nochmals Schwefelwasserstoff ein, erwärmte weitere 12 Stunden und dampfte schliesslich zur Trockne ein. Der Rückstand, in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure versetzt, spaltet Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. In der vom Schwefel abfiltrierten Lösung wird das Amidophenylarsensulfid durch Ammoniak als weisser, sehr voluminöser Niederschlag gefällt. Derselbe wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und schliesslich auf Thontellern getrocknet. Aus 20 g Säure erhielt ich 11 g des Sulfid, also 69% der theoretischen Ausbeute.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise: Zunächst entsteht amidophenylsulfarsinsaures Ammonium, welches durch Salzsäure in Amidophenylarsensulfid, Schwefel und Schwefelwasserstoff zerlegt wird, gemäss den Gleichungen:

$$1.\ NO_2C_6H_4As\begin{matrix}=O\\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}\diagup OHNH_3\\ \\ \\ \\ \diagdown OHNH_3\end{matrix} + 6(NH_3)_2H_2S =$$

$$NH_2C_6H_4As\begin{matrix}=S\\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}\diagup SHNH_3\\ \\ \\ \\ \diagdown SHNH_3\end{matrix} + 3S + 5H_2O + 12NH_3$$

$$2.\ NH_2C_6H_4As\begin{matrix}=S\\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix}\begin{matrix}\diagup SHNH_3\\ \\ \\ \\ \diagdown SHNH_3\end{matrix} + 2HCl = NH_2C_6H_4AsS +$$

$$S + SH_2 + 2NH_4Cl.$$

Das Amidophenylarsensulfid bildet trocken ein weisses Pulver. Es ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure und wird durch Ammoniak oder Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Es ist schwer löslich in konzentrierter Salzsäure, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. In Wasser, verdünntem Ammoniak und den meisten organischen Lösungsmitteln ist es ganz unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird es schwer, von konzentrierten sehr leicht gelöst. Es zeigt hierin neben den basischen auch noch schwach saure Eigenschaften. Die Salzsäurelösung spaltet beim Kochen Schwefelwasserstoff ab unter Bildung von Amidophenylarsenchlorür. Die Zerlegung des sulfarsinsauren Ammoniums muss daher in der Kälte mit möglichst verdünnter Salzsäure vorgenommen werden. Infolge der Unlöslichkeit und der teilweisen Zersetzung bei seiner Darstellung konnte ich das Sulfid nicht analysenrein erhalten.

Eine Probe wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und sorgfältiges Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther zu reinigen versucht. Die Schwefelbestimmungen ergaben folgende Werte:

1. 0,4750 g Substanz lieferten 0,5755 g $BaSO_4$
2. 0,3305 „ „ „ 0,4110 „ $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
% S . . .	17,06	16,63	16,13.

Das Amidophenylarsensulfid lässt sich trocken unzersetzt aufbewahren. Es erweicht bei 182° und ist bei 188° zu einer gelben Flüssigkeit geschmolzen. Bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich. Durch die meisten Oxydationsmittel wird es zerstört. Die salzsaure Lösung des Sulfids giebt mit Platinchlorid, Kupfersulfat und Quecksilberchlorid unlösliche Niederschläge, mit Zinnchlorür eine in der Wärme lösliche Doppelverbindung. Mit Silbernitrat übergossen, färbt es sich schwarz. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure zeigt beim Erwärmen plötzlich eine energische Reaktion, bei welcher das Sulfid zersetzt wird. Giebt man zu der Lösung in Salzsäure vorsichtig Natriumnitritlösung, so tritt momentan Gasentwickelung ein, jedenfalls Stickstoff; dabei scheidet sich ein flockiger, gelber Körper aus.

Salzsaures Amidophenylarsensulfid.

$(NH_2C_6H_4AsS)_3(HCl)_2$.

Dasselbe wird erhalten durch Auflösen des Sulfids in ganz verdünnter und Fällen mit konzentrierter Salzsäure. Am besten suspendiert man das Sulfid in Wasser und giebt, unter Umschütteln, Salzsäure bis zur Lösung zu. Jede Erwärmung der Lösung muss vermieden werden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Salz mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Es bildet eine schwach gefärbte, amorphe Masse.

0,3973 g Substanz lieferten 0,1780 g $AgCl$.

	Berechnet für:		Gefunden:
$(NH_2C_6H_4AsS)HCl$;	$(NH_2C_6H_4AsS)_3(HCl)_2$		
% HCl:	15,49	11,06	11,37

Diese Analyse stimmt für letztere Formel, also auf ein Salz, das aus 3 Molekülen Base und 2 Molekülen Säure besteht. Eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung beruht auf den schwachsauren Eigenschaften dieses Sulfids. Bei dem neutralen Salz $(NH_2C_6H_4AsS)HCl$ ist die Gruppe $RAs=S$ noch ungesättigt. Es könnten dann 2 Moleküle neutrales Salz noch mit einem Molekül Sulfid in Reaktion treten, um ein Salz von der Konstitution $(NH_2C_6H_4AsS)_3(HCl)_2$ zu bilden.

Schwefelsaures Amidophenylarsensulfid.

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}AsS\\NH_2\end{matrix}\right)_3H_2SO_4$$

Es fällt beim Versetzen der Lösung des Sulfids in Salzsäure mit Schwefelsäure als amorpher, weisser Niederschlag aus; er ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer in heissem, etwas leichter in verdünnter, heisser Salzsäure. Bei der Darstellung wurde bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, das Salz im Exsikkator getrocknet. Seine Zusammensetzung ist dem vorigen Salz entsprechend: es kommt 1 Molekül Schwefelsäure auf 3 Moleküle Base.

0,4177 g Substanz lieferten 0,1360 g $BaSO_4$.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$(NH_2C_6H_4AsS)_2H_2SO_4$;	$(NH_2C_6H_4AsS)_3H_2SO_4$;	
% H_2SO_4	19,75	14,10	14,49

Nitrophenylarsendisulfid.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\As-S_2\end{matrix}$$

Wird Dinitroarsenobenzol unter Wasser suspendiert, mit Schwefelblumen gekocht, so addiert es glatt 4 Atome Schwefel unter Bildung eines Phenylderivates des Arsenpentasulfid. Ich erhielt die Mischung ca. eine Stunde im Sieden, versetzte mit Ammoniak und fällte im Filtrat des Sulfid mittelst Salzsäure. Das Nitrophenylarsendisulfid bildet trocken einen farblosen amorphen Körper. Es ist in Ammoniak und Alkalien leicht löslich, sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser.

Der Schmelzpunkt ist undeutlich, es bräunt sich bei 56° und ist bei 80° zum Teil geschmolzen. In höherer Temperatur schmilzt es zu einer dunklen Flüssigkeit und verpufft bei weiterem Erhitzen.

0,1470 g Substanz lieferten 0,2581 g $BaSO_4$.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_6H_4\diagup^{NO_2}_{AsS}$;	$C_6H_4\diagup^{NO_2}_{AsS_2}$	
% S:	13,97	24,44	24,08

Amidophenylarsenchlorür und Oxyd.

Amidophenylarsensulfid spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff ab. Ich versuchte demgemäss durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure den Schwefel als Schwefelwasserstoff abzuspalten, um so zu dem entsprechenden Chlorür resp. Oxyd zu gelangen, wie es kürzlich von Michaelis und Rabinerson für das Dimethylamidophenylarsensulfid angegeben worden ist.* Ich löste 5 g Amidophenylarsensulfür in verdünnter Salzsäure, setzte konzentrierte Säure zu, kochte 24 Stunden lang und dampfte die erhaltene Lösung auf dem Wasserbad ein, wobei ein brauner Rückstand hinterblieb; um diesen zu reinigen, nahm ich in Ammoniak auf und fällte das Oxyd nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten durch Einleiten von Kohlensäure. Natron- oder Kalilauge konnte ich nicht verwenden, da durch dieselben Amidophenylarsensulfid leicht gelöst wird. Trotz wiederholter Versuche gelang es mir nicht, auch nur einmal eine zur Analyse genügende Menge des Chlorürs oder Oxydes zu isolieren. Ich konnte nur annähernd folgende Reaktionen feststellen:

Beim Erhitzen von Amidophenylarsensulfid mit Salzsäure spaltet sich Schwefelwasserstoff ab, es scheint aber ein Teil des entstehenden Chlorürs gleichzeitig zersetzt zu werden oder sich mit den Salzsäuredämpfen zu verflüchtigen. Das salzsaure Salz des Chlorürs zersetzt sich beim Trocknen; das Oxyd ist sowohl in kohlensauren Alkalien, als in kohlensaurem Ammon unlöslich. Es scheint beständiger als das Chlorür zu sein.

Schliesslich glaubte ich noch mit Hilfe der Acetylverbindung des Sulfids und Oxydation desselben zu der

* Ann. 270. 143.

Amidophenylarsinsäure gelangen zu können. Bei den Versuchen, Amidophenylarsensulfid zu acetylieren, konnte jedoch kein einheitlicher Körper erhalten werden.

Versuche zur Konstitutionsbestimmung.

Die Versuche, die Arsengruppe durch Hydroxyl oder Brom zu ersetzen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Beim Schmelzen der Nitrophenylarsinsäure mit Kali konnte Nitrophenol nicht isoliert werden. Brom wirkt bei gewöhnlichem Druck nicht auf die Säure ein. Im Druckrohr findet eine Reaktion erst über 200° statt. Ich schloss 1 Molekül Säure (5 g) mit 1 Molekül Brom (3,2 g) und ca. 40 cm^3 Wasser im Druckrohr ein und erhitzte 8 Stunden auf 220°. Alles Brom war in Reaktion getreten, der Röhreninhalt zu einer weissen, kristallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wurde abgesaugt, im Exsikkator getrocknet. In Äther löste sich ein Teil der Substanz, wie sich herausstellte Ortho-nitro-brombenzol, was an seinem genauen Schmelzpunkt von 40° erkannt wurde. Der in Äther unlösliche Körper zeigte ein ganz ähnliches Verhalten, wie die Nitrophenylarsinsäure; er unterschied sich aber von derselben wesentlich durch seine Kristallform, er löste sich sehr leicht in Alkalien und wurde daraus durch Salzsäure wieder gefällt; er ist leicht löslich in heissem Wasser und fällt beim Erkalten schwach kristallinisch wieder aus, beim Erhitzen verpufft er ziemlich lebhaft, ohne vorher zu schmelzen. Ich hielt diesen Körper anfangs für eine Bromnitrophenylarsinsäure; eine Brombestimmung ergab aber ein negatives Resultat.

Für den Verlauf der Reaktion giebt es folgende Möglichkeiten:

Das Brom kann an Stelle der Arsengruppe unter Abspaltung von Arsensäure treten, dabei Bromnitrobenzol bildend. In diesem Falle wäre die Säure die ortho-Verbindung. Das Brom kann aber auch substituierend wirken, die entstehende Bromverbindung würde dann bei dem hohen Druck sehr leicht mit

Wasser reagieren, entweder unter Bildung von Bromnitrobenzol und Arsensäure oder Bromwasserstoff und Oxynitrophenylarsinsäure.

Der entstandene Körper ist wahrscheinlich eine Oxysäure; ob die Reaktion aber in dem einen oder andern Sinne verläuft, kann nicht eher festgestellt werden, als bis es gelingt, den Arsenrest durch eine andere Gruppe leicht zu ersetzen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, spreche ich für seine Unterstützung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Desgleichen sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. E. Geinitz für seine Hilfe bei den kristallographischen Untersuchungen bestens zu danken.